

absublimiert wird¹²⁾). Die Tür des Trockenschrankes wird hierbei nicht vollständig geschlossen, sondern durch einen Draht derart befestigt, daß ein Spalt offen bleibt, und ebenso wird der obere Tubus des Trockenschrankes etwa durch Einkerbung des Stopfens, der das Thermometer festhält, etwas offen gelassen. Auf diese Weise entsteht ein das Verdampfen des Anthrachinons sehr begünstigender Luftstrom.

Nach Beendigung der Sublimation und Auskühlen wird der Tiegel mit dem Schälchen und dem in beiden enthaltenen Sublimationsrückstande zur Rückwägung gebracht. Die Differenz gegen die erste Wägung gibt das Gewicht des absublimierten Anthrachinons, das durch Multiplikation mit 0,8558 auf das entsprechende Anthracengewicht umgerechnet werden kann.

Eine Anthracenbestimmung ist nach der im vorstehenden beschriebenen Methode bei Benützung von Filtertiegeln in 4–5 Stunden, eine Anthrachinonbestimmung in etwa 3 Stunden durchführbar.

4. Beleganalysen.

Zur Prüfung der im vorstehenden Abschnitt angegebenen Arbeitsvorschrift und gleichzeitig, um festzustellen, ob die gewonnenen Ergebnisse auch bei der Analyse von Anthrachinon-Anthracen-Gemischen Geltung besitzen, wurden absichtlich hergestellte Gemenge genau gewogener Mengen von Anthracen und Anthrachinon untersucht. Der Vorgang war dabei der, daß in einer Probe des Gemisches zunächst nach der Eisessigmethode das Anthrachinon selbst und in einer zweiten Probe

¹²⁾ Die Sublimation des Anthrachinons muß unter möglichst schonenden Bedingungen vorgenommen werden. Das in der Höchster Methode vorgeschriebene Sublimieren über freier Flamme ist gefährlich, da sehr leicht wenigstens lokales Sintern bzw. Schmelzen auftreten kann, das nie ohne Verkohlung von Anthrachinon abläuft. Auch die von R. B.odes, Nichols und Morris angegebene Sublimationstemperatur von 350° ist zu hoch und nur deswegen notwendig geworden, weil die genannten Autoren das Anthrachinon aus hohen, fingerförmigen Tiegeln absublimierten. Wird die Sublimation in der oben beschriebenen Weise aus flachen Schälchen vorgenommen, so kann man die Sublimation bei 180–200° in etwa 1 Stunde zu Ende bringen.

nach der Oxydation das erhaltene Gesamt-Anthrachinon bestimmt wurde. Aus der Differenz der beiden Werte wurde dann das Anthracen berechnet. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

	Gefunden:				
	Angewendet	Einzelwerte	Mittel		
	g	%	%	%	%
1. Anthrachinon	0,9500 =	94,57	94,53	94,28	94,41
Anthracen	0,0500 =	4,92	5,08	5,28	5,18
2. Anthrachinon	0,7500 =	74,66	74,15	74,70	74,43
Anthracen	0,2500 =	24,62	24,33	24,74	24,54
3. Anthrachinon	0,5000 =	49,77	49,14	49,60	49,37
Anthracen	0,5000 =	49,25	50,20	49,90	50,05
4. Anthrachinon	0,2500 =	24,88	23,09	23,06	23,08
Anthracen	0,7500 =	73,87	75,58	75,88	75,73
5. Anthrachinon	0,7500 =	74,66	74,41	74,60	74,51
Anthracen	0,0500 =	4,90	5,30	5,28	5,29
Phenanthren	0,0200 —	—	—	—	—
Carbazol	0,1800 —	—	—	—	—
6. Anthrachinon	0,7000 =	69,68	69,47	69,98	69,73
Anthracen	0,1500 =	14,85	14,44	14,63	14,54
Phenanthren	0,0500 —	—	—	—	—
Carbazol	0,1000 —	—	—	—	—

Tabelle IV zeigt, daß das angewendete Verfahren bei der Untersuchung von Anthracen und Anthrachinon enthaltenden Gemischen, wie sie in der Technik vorkommen, im allgemeinen recht befriedigende Werte liefert, nur scheint bei solchen Gemischen, die weniger als 50% Anthrachinon enthalten, die Anthrachinonbestimmung etwas zu niedrig und infolgedessen die Anthracenbestimmung etwas zu hoch auszufallen. Ob und inwieweit das Verfahren bei Anwesenheit größerer Mengen anderer als der hier ins Auge gefaßten Fremdstoffe im Anthracen-Anthrachinon-Gemisch brauchbar ist, hängt von der Art dieser Fremdstoffe ab: allgemeines läßt sich darüber nicht sagen. Bei technischen Rein-Anthracenen, technischen Roh-Anthrachinonen und technischen Rein-Anthrachinonen hat das Verfahren gut brauchbare Werte ergeben. [A. 8.]

Ein kurzer Beitrag zur Geschichte der Abietinsäure.

Von Privatdoz. Dr. Paul Levy.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.
Bemerkungen zu der Arbeit von H. Wislicenus: Über die Anwendung der Partialdruckdestillation „hochmolekularer“ Stoffe und Stoffgemenge mit hochüberhitztem Wasserdampf zur „Deniölierung“ hoch „komplizierter“ Stoffe.

In dem in der Überschrift genannten Aufsatz beschreibt H. Wislicenus¹⁾ u. a. als Beispiele für die Anwendungsmöglichkeit seiner Heißdampfdestillation die Darstellung von Abietinsäure aus gewöhnlichem Handelskolophonum sowie aus Hartharz der gewöhnlichen deutschen Kiefer (*Pinus sylvestris*). Mit den Befunden von Wislicenus und seinen Mitarbeitern wird, soweit sie die Ausbeute und schnelle Reinigung der Abietinsäure betreffen, jeder Harzforscher einverstanden sein, nicht aber mit den sonstigen Ausführungen.

Besonders auffallend ist es, daß die umfangreiche Literatur über Abietinsäure aus der jüngsten Zeit so spärlich berücksichtigt ist, und nur Aschan²⁾, Ruzicka³⁾ und ich⁴⁾ erwähnt werden, während eine Benennung der übrigen auf dem Harzgebiete tätigen Forscher leider unterblieben ist.

Zur Sache selbst führe ich an, daß es dem Harzwissenschaftler zunächst darauf ankommt, das „spröde“ amorphe Kolophonum in den kristallinen Zustand überzuführen, was, wie bereits betont, Wislicenus mit seiner Heißdampfdestillationsmethode ja schnell und sozusagen quantitativ gelungen ist. Dabei sei bemerkt, daß Ruzicka⁵⁾, wie in einer Fußnote besonders erwähnt wird, nach seinem Destillationsverfahren von Kolophonum im Hochvakuum ebenfalls die reine Abietinsäure in fast quantitativer Ausbeute erhalten hat.

Als Siedepunkt beobachtete Ruzicka⁶⁾ unter 1 mm 200–210° als Schmelzpunkt der Abietinsäure, nach zweimaligem Umkristallisieren des Hochvakuumdestillats von Kolophonum ca. 158°.

Demgegenüber erinnere ich daran, daß ich⁷⁾ seinerzeit den Siedepunkt des Kolophoniumdestillates bei 13 mm zu 255–258°, bzw. bei 9,5 mm zu 248–250° angegeben habe, während der Schmelzpunkt meiner daraus gewonnenen Abietinsäure, nach häufigem Umlösen, bei 182° lag. Diesen Schmelzpunkt gibt Aschan⁸⁾ auch für seine Pinabietinsäure an, welche er aber nicht, wie Wislicenus⁹⁾ irrtümlich annimmt, aus *Pinus abies*, sondern aus „Kiefernöl“, einem Abfallprodukte der Cellulosefabrikation, auf ziemlich umständliche Weise gewinnt.

Erwähnt sei ferner, daß ich¹⁰⁾ bei den zahlreichen, früher von mir ausgeführten Vakuumdestillationen von amerikanischem Kolophonum ebenfalls das Auftreten kristalliner Anteile in den Destillaten beobachtet habe, was von mir folgendermaßen zum Ausdruck gebracht worden ist: „Die in der Regel 75% vom Gewichte des Kolophonums betragende Hauptfraktion stellt äußerlich eine schwach gelbliche, amorphe, mitunter auch von Kristallen durchsetzte Masse dar, welche durch ihr großes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet ist.“

Diese besondere Eigenschaft von Abietinsäure ist dem nur einigermaßen mit der Materie vertrauten Harzforscher zur Genüge bekannt; es bedürfte deswegen nicht erst einer bildlichen Wiedergabe von Abietinsäurekristallen, wie es Wislicenus¹¹⁾ in seiner Arbeit tun zu müssen glaubte. An Kristallmessungen mit Abbildungen der Abietinsäure liegen in der Literatur¹²⁾ genügend Belege vor, welche, wenn sie auch

¹⁾ I. c. ⁷⁾ Ztschr. angew. Chem. 18, 1739 [1905].

²⁾ LIEBIGS Ann. 424, 121 [1921].

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 48, 1505 [1927].

⁴⁾ Ebenda 18, 1739 ff. [1905]. ¹¹⁾ Ebenda 40, 1504 [1927].

⁵⁾ U. a. Westergard-Levy, Berl. Ber. 39, 3043 f. [1906], — Bäckström u. Klason-Köhler, Ark. Kemi, Mineral. Geol. Bd. 2, Nr. 3, 32–33 [1905]. u. Journ. prakt. Chem. 73, 357–358 [1906]. — Widmer u. Ruzicka, Helv. chim. Acta 6, 669 u. 671/72 [1923]. — Dupont, Bull. Soc. chim. France (4) 35, 1239–47 [1924].

⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. 40, 1500 [1927].

⁷⁾ LIEBIGS Ann. 424, 117 [1921].

⁸⁾ Helv. chim. Acta 5, 328 [1922] u. 6, 840 [1923].

⁹⁾ Berl. Ber. 39, 3043 [1906]. ¹⁰⁾ I. c.

in den Resultaten nicht alle ganz genau übereinstimmen, doch hinreichend die Identität der Abietinsäuren erkennen lassen.

Was die Angabe von Elementaranalysen der Abietinsäure durch Wislicenus¹³⁾ anbetrifft, so war eine solche wenig am Platze, da man auf Grund des Mittelwertes der fünf Verbrennungsanalysen C = 78,89% und H = 9,92% schwerlich eine Entscheidung für die alte Machsche Formel¹⁴⁾ $C_{19}H_{30}O_2$, bzw. für die zuerst von mir als richtig erwiesene Formel $C_{20}H_{30}O_2$ ¹⁵⁾ zu treffen in der Lage ist.

Maß- und ausschlaggebend war für meine diesbezügliche Auffassung, welche jetzt auch von sämtlichen Bearbeitern des Coniferenharzgebietes — mit Ausnahme von Sureda Blanes¹⁶⁾ und A. Madinaveitia¹⁷⁾ — geteilt wird, außer dem Ergebnis zahlreicher auf $C_{20}H_{30}O_2$ gut stimmender Analysen insbesondere das Resultat der Analyse von Silberabietinat und der Titrationen reinster Abietinsäure. Das Molekulargewicht der Abietinsäure wurde von mir¹⁸⁾ ebullioskopisch bestimmt, wobei ich als Mittelwert 302,75 fand, berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$ M. G. 302. Hiermit stehen die von Wislicenus¹⁹⁾ erhaltenen Zahlen der Molekulargewichtsbestimmung von Kristallen aus Heißdampfdestillat des gewöhnlichen Kolophoniums (Mittel 308,0) in hinreichender Übereinstimmung, was bei Kristallen aus dem Destillat von frischem Kiefernholz (Mittel 518,6) nicht der Fall ist.

Bezüglich des letzten Absatzes der Wislicenus'schen Arbeit ist zu bemerken, daß hier ausschließlich von der Abietinsäure von Aschan unter Weglassung meines Namens die Rede ist, während dieser Forscher und seine Mitarbeiter sich doch stets mit der Pinabietinsäure²⁰⁾ beschäftigt haben. Allerdings erscheint diese irrtümliche Annahme von Wislicenus tatsächlich in etwas milderem Lichte durch eine jüngst von Aschan und mir²¹⁾ gemeinsam veröffentlichte Arbeit „Zur Kenntnis der Pinabietinsäure“. Durch diese wird nämlich zweifelsohne eine große Ähnlichkeit der Aschan'schen Pinabietinsäure aus „Kiefernöl“, wenn nicht sogar Identität mit der von mir stets aus Kolophonum dargestellten Abietinsäure festgestellt.

Aber hiervon abgesehen werden ebenfalls in dem letzten Absatz seiner Arbeit von Wislicenus Ausführungen gebracht über Tatsachen, die nicht zuerst von Aschan, sondern von mir²²⁾ veröffentlicht worden sind und Gegenstand meiner Abhandlung „Betrachtungen über die Konstitution der Abietinsäure“ in der A. Classen-Festschrift waren.

Dabei sei eines besonderen Irrtums von Wislicenus gedacht, der sich auf die Zahl der in der Abietinsäure bzw. Pinabietinsäure vorkommenden Doppelbindungen bezieht, über welche die Ansichten von Aschan und mir durchaus nicht übereinstimmen. So nimmt Aschan²³⁾ eine Athylen- und eine Brückenbindung an, während ich²⁴⁾ der Auffassung bin, daß in der Abietinsäure zwei Doppelbindungen enthalten sind.

Daß an der gleichen Stelle unrichtigerweise auch von der Reindarstellung der Abietinsäure aus Rohharz über das Natronsalz durch Aschan die Rede ist, erwähne ich beiläufig und verweise dabei nur auf das mir seinerzeit erteilte D. R. P. 221 889, welches diesen Gedanken zum Gegenstand hat.

Zum Schluß möchte ich indessen nochmals hervorheben, daß uns Wislicenus methodisch über die Gewinnung von Abietinsäure aus rohem Kolophonum einiges gebracht hat, was für die technische Darstellung von Bedeutung werden kann. Daß dieser Gedanke wissenschaftlich aber nicht neu ist, zeigt ein Passus im Referat einer Arbeit von Johansson²⁵⁾, wo es heißt: „Die Abietinsäure wurde aus Kolophonum durch fraktionierte Destillation mit überhitztem Wasserdampf dargestellt, wobei die letzte Fraktion (170–190° im Dampf, 220–240° im Harz) zum größten Teile aus Abietinsäure bestand, die nach dem Umkristallisieren etwa 25% von dem Gewichte des angewandten Kolophonums ausmachte.“

Zu P. Levys Bemerkungen „zur Geschichte der Abietinsäure“

Von Prof. Dr. H. Wislicenus, Tharandt.

In vorstehendem Beitrag zur Geschichte der „Abietinsäure“ von P. Levy wird zunächst bemängelt, daß in meiner Mitteilung über Partialdruckdestillation mit hochüberhitztem Wasserdampf¹⁾ die vorausgegangene Literatur, namentlich der jüngsten Zeit, zu spärlich berücksichtigt sei.

Das ist wohl äußerlich richtig. Allein in dem Rahmen dieser Mitteilung über die so außerordentlich leicht durchführbare Gewinnung reinster kristalliner Abietinsäure, an deren weiterer Untersuchung wir erst auf Grund dieser neuen einfachen Gewinnungsweise und wegen der merkwürdigen Mol- und Kristallform-Verschiedenheiten weiter teilnehmen werden, gehören zunächst alle Literaturangaben über solche Arbeiten nicht notwendig hinein, welche sich besonders um den chemischen Aufbau des Abietinsäure-Moleküls — bisher für dieses Endziel vergeblich — bemüht haben. Jene Vorarbeiten würden wir in einer Arbeit mit anderem Ziel auch mit größerem Raum genau berücksichtigt haben. Es handelte sich zunächst nicht um die Chemie des Moleküls, sondern um den eigentümlichen physikochemischen Aufbau und Abbau der verschiedenen Komolate von Abietinsäure-Molekülen und um einige gerade damit zusammenhängende auffällende tatsächliche Erscheinungen, zu deren neuer Anwendung und Aufklärung unsere Arbeiten einen Beitrag geben sollten.

Bei dieser Gelegenheit ist auf einen Druckfehler hinzuweisen, der sich durch die Korrektur hindurchgeschlichen hat. Es soll die Leitziffer, welche in der 15. Textzeile in der Gestalt „... Sinn“²⁾ angeführt ist, „... Sinn“³⁾ heißen, also nochmals auf unsere früheren Heißdampfdestillationsuntersuchungen mit Holz aus den Jahren 1909 bis 1911 verweisen, nicht auf die dritte Fußnote (Fuchs, Ber. Dtsch. chem. Ges.).

Weiter weist Levy auf ein scheinbares Versehen hin, das ohne weiteres hätte richtig verstanden werden können und aus der Aschan'schen Namenbildung „Pinabietinsäure“ von pinus abies sich herleitet. Mit pinus abies wird aber meistens die im finnisch-skandinavischen Norden nicht mehr heimische Weißtanne bezeichnet; die Fichte meistens mit pinus picea oder picea excelsa, was Herrn Prof. Aschan wie mir, da wir beide mit den forstlichen Holzarten reichlich beschäftigt sind, sehr wohl geläufig ist, wie auch die offenbar von Levy bei seiner Kritik übersehene Tatsache, daß das „Kiefernöl“, eben auch dem harzreichsten Koniferenholz, dem Holz der Kiefer, pinus silvestris, entstammt. Die von uns benutzten selbst gewonnenen Kolophonium- und Balsamarten sind auch ausdrücklich als unserer „gemeinen Kiefer“, pinus silvestris, selbst entnommen von uns angegeben. Die Kolophoniumarten aus allen Pinus-Arten, — auch z. B. der österreichischen Schwarzkiefer, pinus laricio austriaca, der französischen pinus maritima, der amerikanischen pinus palustris usw. —, scheinen qualitativ identisch zu sein. Levy⁴⁾ bezeichnet übrigens die Fichte (oder Rottanne) mit pinus abies und verstrickt sich damit in die durch die neuere Übung (pin. picea od. picea excelsa) vermiedene ehemalige Verwirrung der botanischen Nomenklatur.

Weitere Bemängelungen Levy's wenden sich schließlich gegen die Wiedergabe der Verbrennungsanalysen und der Abbildung der Abietinsäurekristalle. Die Elementaranalysen dienten uns zunächst nur zur Prüfung und zum Nachweis, daß die beobachtete geringe, aber regelmäßige CO₂-Abspaltung nicht, wie es zunächst hätte angenommen werden können, dem wesentlichen, von Levy angegebenen Zerfall⁵⁾ entspricht, und daß in der Kristallmasse eben unzersetzte Abietinsäure vorliegt, was nachzuweisen war. Wenn Ruzickas und Levy's (nicht ganz einfache) Hochvakuumdestillation „in der Regel 75% vom Gewichte des Kolophonums“ und als „Hauptfraktion eine schwach gebildete amorphe, mitunter auch von Kristallen durchsetzte Masse“ ergibt, so ist demgegenüber die besonders starke Kristallisationsfähigkeit und Reinheit der mit Heißdampf übergetriebenen Harzsäure — namentlich derjenigen Massen, die merkwürdigerweise von einer ersten Wasservorlage in die zweite übergehen — hervorzuheben, während nur in der ersten

¹³⁾ Ztschr. angew. Chem. **40**, 1504 [1927].

¹⁴⁾ Monatsh. Chem. **14**, 186 [1893] u. **15**, 627 [1894].

¹⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. **18**, 1739 [1905].

¹⁶⁾ Anales Soc. Española Fisla Quim. **13**, 176 [1915].

¹⁷⁾ Ebenda **20**, 183 [1922].

¹⁸⁾ Ztschr. angew. Chem. **18**, 1739 [1905].

¹⁹⁾ Ebenda **40**, 1504 [1927].

²⁰⁾ LIEBIGS Ann. **424**, 117 ff., 133 ff., 150 ff. [1921]. Berl. Ber. **55**, 2944 [1922]. ²¹⁾ Berl. Ber. **60**, 1923 ff. [1927].

²²⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **81**, 145 [1913].

²³⁾ LIEBIGS Ann. **424**, 185 [1921].

²⁴⁾ Berl. Ber. **42**, 4305 ff. [1909] u. **50**, 1302 ff. [1926].

²⁵⁾ Chem. Zirbl. **89**, II, 1028–29 [1918].

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **40**, 1504 [1927]. ²⁾ I. c.

³⁾ Berl. Ber. **55**, 3043 [1906]. ⁴⁾ Ebenda **39**, 3043 [1906].